

?S PN=JP 10025162

S4 1 PN=JP 10025162

?T S4/5

4/5/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011737010

WPI Acc No: 1998-153920/199814

XRAM Acc No: C98-049611

Ceramic sintered body with high durability - including carbide, silicide, nitride and boride of thermal expansion coefficient higher than that of base material

Patent Assignee: KYOCERA CORP (KYOC )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10025162	A	19980127	JP 96177829	A	19960708	199814 B

Priority Applications (No Type Date): JP 96177829 A 19960708

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10025162	A		6	C04B-035/584	

Abstract (Basic): JP 10025162 A

1-5 vol.% of at least one kind of carbide, silicide, nitride and boride of a metal having coefficient of thermal expansion higher than that of a base material is included in the base material composed of nitride ceramics. The sintered body has >108 Omega .cm vol specific resistance and >1 kV/mm dielectric breakdown strength at a normal temperature.

ADVANTAGE - High durability

Dwg.0/1

Title Terms: CERAMIC; SINTER; BODY; HIGH; DURABLE; CARBIDE; SILICIDE; NITRIDE; BORIDE; THERMAL; EXPAND; COEFFICIENT; HIGH; BASE; MATERIAL

Derwent Class: L02

International Patent Class (Main): C04B-035/584

International Patent Class (Additional): C04B-035/581

File Segment: CPI

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25162

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 4 B 35/584  
35/581

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 4 B 35/58

技術表示箇所

1 0 2 K

1 0 4 F

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-177829

(22) 出願日

平成8年(1996) 7月8日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 福田 潤

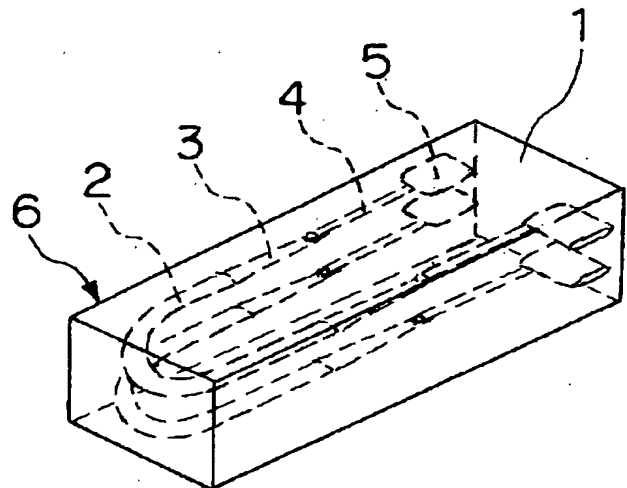
鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】 セラミック焼結体

(57) 【要約】

【課題】 1300℃以上の高温下で長時間の連続稼働をしたり、あるいは常温付近から1300℃付近の高温まで急速昇温することを長時間反復しても、母材の窒化物系セラミックスに割れを発生せず、高い絶縁抵抗と高い熱膨張率を有する耐久性に優れたセラミック焼結体を得る。

【解決手段】 窒化物系セラミックスから成る母材より大きな熱膨張係数を有する金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物の内の一種以上を、該母材に体積比で1%以上、5%未満含有させて、その体積固有抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で、かつ常温での絶縁破壊強さが $1 \text{ kV/m}$ 以上であるセラミック焼結体とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化物系セラミックスより成る母材に、該母材より大なる熱膨張係数を有する金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物のうち一種以上を、体積比で1%以上、5%未満含有して成り、その体積固有抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、かつ常温での絶縁破壊強さが $1 \text{ kV/mm}$ 以上であることを特徴とするセラミック焼結体。

【請求項2】前記窒化物系セラミックスが、窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )であることを特徴とする請求項1記載のセラミック焼結体。

【請求項3】前記金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物のうち一種以上を、体積比で2~3%含有して成ることを特徴とする請求項1記載のセラミック焼結体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属材料または該金属材料と同等の導電材料を組み合わせることで $1300^\circ\text{C}$ を越える高温下で使用され、かつ高い絶縁抵抗とともに高い熱膨張率を有する耐久性に優れたセラミック焼結体に関するもので、例えばグローブラグ等に用いられるセラミック発熱体の絶縁部材として好適なセラミック焼結体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、各種産業機械装置や内燃機関等において、高荷重かつ高温雰囲気下で使用される機構部品として、耐熱性、耐食性及び耐摩耗性に優れ、高強度でかつ比重が小さいセラミックスが多用されるようになってきた。

【0003】しかしながら、前記セラミックスは加工性に乏しく、脆性材料であることから、高温に曝される部分を耐熱性、耐食性及び耐摩耗性に優れた特性を生かしてセラミック材料で構成し、高荷重が作用する部分を高強度かつ加工性に優れた金属材料で構成する等、具体的にはセラミック材料と金属材料とを接合、又はセラミック材料中に金属材料を埋設する等、両材料を組み合わせることで複合構造体とすることが注目されており、種々の提案がなされている。

【0004】係る複合構造体のセラミック材料としては、従来より耐熱性や耐熱衝撃性、耐酸化性に優れるという点から、窒化物系セラミックスが採用される場合が多いが、例えば、窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、サイアロン( $\text{SIALON}$ )、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )等の窒化物系セラミックスは熱膨張率が小さいため、これらと金属材料との組み合わせでは、両者の熱膨張差に起因する熱応力により、熱疲労が発生してセラミック材料が割れるという問題があった。

【0005】そこで、前記問題を解消するために、窒化物系セラミックスから成る母材より熱膨張係数が大きい金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物等を、前記母材

中に分散させることにより、その熱膨張率を増加させるように制御したセラミック材料が知られている(特開昭64-61356号公報参照)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記セラミック材料は、金属材料との熱膨張差から生じる熱応力を低減することはできるものの、母材中に分散させた金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物等が原因で、セラミック材料と組み合わせた金属材料または該金属材料と同様の電気的特性を有する他の導電材料等に通電して $1300^\circ\text{C}$ 以上の高温下で使用する場合、母材自体の絶縁抵抗が低下して絶縁破壊を起こし、短期間の稼働でセラミック材料に割れを生じ、実用上、耐久性に欠けるとい課題があった。

## 【0007】

【発明の目的】本発明は前記課題に鑑みなされたもので、その目的はセラミック材料と組み合わせた金属材料または該金属材料と同様の電気的特性を有する他の導電材料に通電して $1300^\circ\text{C}$ 以上の高温下で長時間の連続稼働をしたり、あるいは常温付近から $1300^\circ\text{C}$ 付近の高温まで急速に昇温することを長時間にわたり繰り返した場合であっても、母材である窒化物系セラミックスに割れを発生せず、高い絶縁抵抗と、高い熱膨張率を有する耐久性に優れたセラミック焼結体を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、 $1300^\circ\text{C}$ を越える高温下で使用され、金属材料または該金属材料と同様の電気的特性を有する導電材料に組み合わせた場合、窒化物系セラミックスから成る母材の耐久性を向上させるためには、母材中に分散させる金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物の含有量を制御することが肝要であるとの見地から種々検討した結果、母材より大なる熱膨張係数を有する金属の珪化物、炭化物、窒化物、硼化物等を母材中に均一に分散させるとともに、体積固有抵抗値と高い絶縁破壊強さを確保することにより、高温での絶縁抵抗と、高い熱膨張率を保持しながら、母材である窒化物系セラミックスの割れが防止できることを見だし、本発明に至った。

【0009】即ち、本発明のセラミック焼結体は、窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、サイアロン( $\text{SIALON}$ )、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )等の窒化物系セラミックスから成る母材より大きな熱膨張係数を有する金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物のうち一種以上を、該母材に体積比で1%以上、5%未満含有させたもので、その体積固有抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、かつ常温での絶縁破壊強さが $1 \text{ kV/mm}$ 以上であることを特徴とするものである。

【0010】特に前記窒化物系セラミックスより成る母材は、窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )であることがより望まし

く、該母材より大きな熱膨張係数を有する金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物のうち一種以上の含有量が、母材に対する体積比で2~3%であることが最も望ましいものである。

#### 【0011】

【作用】本発明のセラミック焼結体は、母材である窒化物系セラミックスに対して、該母材より大なる熱膨張係数を有する金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物のうち一種以上を体積比で1%以上、5%未満含有させ、体積固有抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上で、常温での絶縁破壊強さが $1 \text{ kV/mm}$ 以上であることから、前記金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物等は、個々に均一に分散した状態で存在するため、母材の窒化物系セラミックス本来の体積固有抵抗が確保される。

【0012】また、前記金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物を含有したセラミック焼結体の熱膨張率は、含有物の体積比で左右されるため、少量で効果を示すことから、高い絶縁抵抗と熱膨張率を維持しながら、母材である窒化物系セラミックスの割れが防止でき、耐久性及び信頼性が向上することになる。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明のセラミック焼結体について、実施例に基づき詳細に述べる。

【0014】本発明のセラミック焼結体を構成する窒化物系セラミックスから成る母材としては、窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、サイアロン( $\text{SIALON}$ )、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )を主体とする焼結体が挙げられ、それらの混合物でも良いが、耐久性の点からは窒化珪素質焼結体が望ましい。

【0015】また、前記セラミック焼結体を構成する他方の成分として、前記母材より大きな熱膨張係数を有する金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物としては、タングステンカーバイド( $\text{WC}$ )、ケイ化モリブデン( $\text{MoSi}_2$ )、窒化チタン( $\text{TiN}$ )、硼化チタン( $\text{TiB}_2$ )等がある。

【0016】とりわけ、母材の窒化物系セラミックスと熱膨張差が小さいという点からは $\text{WC}$ が最も好適である。

【0017】しかも、前記金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物等の化合物の含有量は、母材に対して体積比で1%未満では、熱膨張率を増加させる効果が不十分となり、金属材料との熱膨張差を小さくすることができない。

【0018】一方、前記含有量が5%以上になると $1300^\circ\text{C}$ という高温での絶縁抵抗が不安定となることから、前述のような高温下での絶縁抵抗が確保できず、稼働中に絶縁破壊を起こし易くなる。

【0019】従って、前記金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物の一種以上の含有量は、母材に対して1%以上、5%未満の範囲に特定され、特に絶縁抵抗と熱膨張

率はトレードオフの関係にあり、両者の兼ね合いからは2~3%が望ましい。

【0020】次に、体積固有抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の場合には、半導体領域となり前述のような高温領域での絶縁体としての諸特性が不十分となるため不相当であり、それ故に体積固有抵抗は $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より望ましくは $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となる。

【0021】また、常温での絶縁破壊強さが $1 \text{ kV/mm}$ 未満になると、組み合わされた金属材料または該金属材料と同様の電気的特性を有する導電材料に通電すると、 $1300^\circ\text{C}$ という高温下では短絡する恐れが大であり、耐久性が劣ることになる。従って、前記絶縁破壊強さは、 $1 \text{ kV/mm}$ 以上、より望ましくは $3 \text{ kV/mm}$ 以上となる。

#### 【0022】

【実施例】次に、本発明のセラミック焼結体を実施例に基づき詳細に述べる。

【0023】図1は、本発明のセラミック焼結体をセラミック発熱体の絶縁部材に適用した研磨仕上げ前の斜視図である。

【0024】図において、1は発熱抵抗体2とリード部3、リード線4及び電極取り出し部5を具備したセラミック発熱体6の絶縁部材である窒化珪素質焼結体から成るセラミック焼結体である。

【0025】セラミック発熱体6は、棒状の絶縁部材である窒化珪素質焼結体から成るセラミック焼結体1の一端側に配設された $\text{WC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ とから成る略U字状の発熱抵抗体2と、該発熱抵抗体2の両端部と電気的に接続されたリード部3と、該リード部3と電気的に接続されたW線から成るリード線4と、前記セラミック焼結体1の他端側に配設され、リード線4と電気的に接続された前記リード部3と同一組成の電極取り出し部5がそれぞれ2組、互いに電気的に絶縁された状態で埋設されて形成されている。

【0026】前記リード部3は、 $\text{WC}$ を主成分とする導電体で、通電による発熱も発熱抵抗体2よりはるかに低い温度にしか到達しないものである。

【0027】前記セラミック発熱体6の電極取り出し部5にはそれぞれ外部電源の陰極及び陽極(不図示)と電気的に接続することにより、発熱抵抗体2が発熱し、ヒータとして機能することになる。

【0028】本発明のセラミック焼結体を以下に詳述するようにして評価した。先ず、比表面積が $7 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末80~95重量%に、希土類元素の酸化物として $\text{Yb}_2\text{O}_3$ を4.8~19.0重量%、及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ を残部、それぞれ焼結助剤として添加したものと、 $\text{AlN}$ 粉末85~99重量%に、周期律表第3a族元素及び/又はアルカリ土類金属を酸化物換算で1~15重量%添加したものに対し、更に表1に示す種類と割合で $\text{Si}_3\text{N}_4$ 又は $\text{AlN}$ よりそれぞれ熱膨張係

10

20

30

40

50

数が大なる金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物を添加物として添加し、24時間ボールミルで湿式混合した。

【0029】その後、得られた泥漿を噴霧乾燥して造粒し、該造粒体を用いてプレス成形法により平板状の成形体を作製した。

【0030】一方、窒化物系セラミックスとして $\text{Si}_3\text{N}_4$ を使用する場合には、WCの微粉末80重量%と $\text{Si}_3\text{N}_4$ の微粉末20重量%の混合粉末に溶媒を加えて調製したペーストを使用して、また、AlNを使用する場合には、WCを主成分とする粉末に溶媒を加えて調製したペーストを使用して、スクリーン印刷法等により略U字状のパターンで、それぞれ別のセラミック成形体表面に厚さ約40 $\mu\text{m}$ の発熱抵抗体部を形成する。

【0031】次に、前記同様に $\text{Si}_3\text{N}_4$ の場合には、85重量%のWCと15重量%の $\text{Si}_3\text{N}_4$ の各微粉末から成るペーストを使用して、また、AlNの場合には、WCを主成分とする微粉末から成るペーストを使用して、前記発熱抵抗体部の両端と一部が重なるようにして厚さ約100 $\mu\text{m}$ のリード部を形成する。

【0032】更に、電極取り出し部は前記リード部と同一組成のペーストを使用して前記セラミック成形体の他端表面に、前記同様にして矩形状のパターンを2か所、セラミック成形体の側面まで平行に所定の配置でそれぞれ形成した。

【0033】その後、前記発熱抵抗体部及び電極取り出し部をそれぞれ印刷形成したセラミック成形体に、直径0.25mmのW線を前記発熱抵抗体部及び電極取り出し部にそれぞれ電気的に接続するように載置して該成形体を2枚重ね、その上に何も形成していない別のセラミック成形体を重ねた後、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の場合には $\text{Si}/\text{SiO}_2$ 雰囲気

下で、AlNの場合には窒素雰囲気下で、1750℃の温度で1時間、加圧焼成した。

【0034】かくして得られた各焼結体の周囲を研磨し、先端を球面とすると共に断面円形に加工し、埋設した電極取り出し部の端面を円柱状の焼結体側面に露出させ、直径約3.5mmのセラミック発熱体を作製した。

【0035】次いで、前記セラミック発熱体の少なくとも電極取り出し部の露出部にメタライズ法やメッキ法等によりニッケル(Ni)等の金属被膜を形成した後、該電極取り出し部に正負の電極(不図示)を接続して評価用のセラミック発熱体を作製した。

【0036】以上のようにして得られた評価用のセラミック発熱体と同様にして作製した同一組成から成る直径50mm、厚さ2mmの円板状の各焼結体を用いて、JISC2141規格に準じて体積固有抵抗を測定するとともに、前記同様にして作製した厚さ3mm、幅20mm、長さ60mmの平板状の各焼結体を用いて、常温での絶縁破壊強さを測定した。

【0037】次に、前記評価用のセラミック発熱体に直流電源より通電して1300℃の温度まで急速昇温した後、通電を停止して強制冷却する工程を1サイクルとする高負荷耐久試験を行い、10000サイクル後の両電極間の抵抗値を測定し、試験開始前の抵抗値に対する変化率を算出し、試験開始前後の抵抗変化率が10%以下のものを良、それを越えるものを不良として評価するとともに、セラミック発熱体表面を肉眼で観察し、更に、蛍光浸透探傷法によりクラックの有無を調査した。

【0038】尚、セラミック発熱体のクラックは、高温絶縁破壊によりスパークしたために発生していることを確認した。

【0039】

【表1】

試料 番号	母 材	添 加 物		体 固 抵 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	積 有 抗 ( $\text{kV/mm}$ )	絶縁破壊強さ		高負荷耐久試験	
		種 類	量 (vol%)			絶縁破壊強さ	絶縁破壊強さ	抵抗変化 良 否	クラック 有 無
* 1	$\text{Si}_3\text{N}_4$	WC	—	$\geq 10^{10}$	$\geq 5.0$	$\geq 5.0$	$\geq 5.0$	否	有
2	"	"	1.2	"	"	"	"	良	無
3	"	"	2.4	"	"	"	"	"	"
4	"	"	3.6	$10^9$	3.7	"	"	"	"
5	"	"	4.8	$10^8$	1.0	"	"	"	"
* 6	"	"	5.1	$< 10^8$	0.8	"	"	"	有
* 7	"	"	6.3	"	"	"	"	否	有
8	"	"	2.4	$10^8$	$\geq 5.0$	"	"	良	無
9	"	"	"	$10^9$	"	"	"	"	"
10	"	"	"	$\geq 10^{10}$	"	"	"	"	"
11	"	"	"	"	2.6	"	"	"	"
12	"	"	"	"	3.0	"	"	"	"
13	"	"	"	"	4.6	"	"	"	"
14	"	"	"	"	$\geq 5.0$	"	"	"	"
* 15	"	$\text{MoSi}_2$	—	"	"	"	"	否	"
16	"	"	1.2	"	"	"	"	良	"
17	"	"	2.4	"	"	"	"	"	"
18	"	"	3.6	$10^9$	"	"	"	"	"
19	"	"	4.8	$10^8$	1.7	"	"	"	"
* 20	"	"	5.1	$< 10^8$	0.7	"	"	否	有
* 21	"	"	6.3	"	1.2	"	"	"	有
22	"	"	2.4	$10^9$	3.7	"	"	良	無
23	"	"	"	"	2.3	"	"	"	"
24	"	"	"	$10^9$	3.0	"	"	"	"
25	"	"	"	$\geq 10^{10}$	$\geq 5.0$	"	"	"	"
26	"	TiN	"	$10^8$	"	"	"	"	"
27	"	TiB <sub>2</sub>	"	$10^9$	4.0	"	"	"	"
* 28	"	WC + $\text{MoSi}_2$	—	$\geq 10^{10}$	$\geq 5.0$	"	"	否	"
29	"	"	1.2	"	"	"	"	良	"
30	"	"	2.4	"	"	"	"	"	"
31	"	"	4.8	$10^9$	"	"	"	"	"
* 32	"	"	5.1	$< 10^8$	0.8	"	"	否	有
* 33	"	"	6.3	"	"	"	"	"	有
34	"	"	2.4	$\geq 10^8$	4.6	"	"	良	無
35	"	"	"	"	2.3	"	"	"	"
36	"	"	"	"	3.0	"	"	"	"
37	"	"	"	"	$\geq 5.0$	"	"	"	"
38	AlN	$\text{MoSi}_2$	"	$\geq 10^{10}$	"	"	"	"	"
39	"	"	4.8	"	"	"	"	"	"

\*印を付した試料番号は本発明の請求範囲外のものである。

【0040】表から明らかなように、本発明の請求範囲外である試料番号1、7、20、21、32、33では、高負荷耐久試験で抵抗変化が有り、クラックも認められ、同試料番号6、15、28では抵抗変化が有るか、クラックが認められるかのいずれかであるのに対して、本発明の試料番号のものでは抵抗変化もクラックも認められていないことが分かる。

【0041】尚、本実施例では母材として $\text{Si}_3\text{N}_4$ とAlNを例として記述したが、母材は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、AlN、サイアロン等の窒化物系セラミックスを複数、混合しても良く、他の母材より大なる熱膨張係数を有する金

属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物でも同様の効果を奏することを確認している。

【0042】

【発明の効果】叙上の如く、本発明のセラミック焼結体は窒化物系セラミックスから成る母材より大きな熱膨張係数を有する金属の炭化物、珪化物、窒化物、硼化物のうち一種以上を、該母材に体積比で1%以上、5%未満含有させたもので、その体積固有抵抗が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、かつ常温での絶縁破壊強さが $1 \text{ kV/mm}$ 以上であることから、 $1300^\circ\text{C}$ 以上の高温下で長時間、連続使用したり、あるいは常温付近から $1300^\circ\text{C}$

付近の高温まで急速に昇温したりすることを長時間にわたり繰り返した場合であっても、母材である窒化物系セラミックスに割れを発生せずに、高い絶縁抵抗と、高い熱膨張率を有する耐久性に優れたセラミック焼結体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセラミック焼結体をセラミック発熱体の絶縁部材に適用した研磨仕上げ前の斜視図である。

【符号の説明】

- |   |          |
|---|----------|
| 1 | セラミック焼結体 |
| 2 | 発熱抵抗体    |
| 3 | リード部     |
| 4 | リード線     |
| 5 | 電極取り出し部  |
| 6 | セラミック発熱体 |

【図1】

